

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000080429
PUBLICATION DATE : 21-03-30

APPLICATION DATE : 31-08-98
APPLICATION NUMBER : 10246249

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : YAMAMOTO MASAAKI;

INT.CL. : C22C 19/00 H01M 4/38 H01M 10/30

TITLE : HYDROGEN STORAGE ALLOY AND SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy having a composition containing larger amounts of A site than an AB₅-type composition, improved in corrosion resistance to alkaline electrolyte as well as in hydrogen occluding/releasing properties, and excellent in hydrogen occluding/releasing cycle life characteristic and also to provide a high capacity secondary battery excellent in electric charge and discharge characteristic, using the above hydrogen storage alloy for cathode.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy has a composition represented by formula R_{1-a}bMg_aTbN_{1-z}xM_x [where R is at least one element selected from rare earth elements including Y; T is at least one element selected from Ca, Ti, Zr, and Hf; M is at least one element selected from Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P and S; and the symbols (a), (b), (X) and (z) stand for 0.2-0.35, 0-0.3, 0-2.0 and 3-3.8, respectively]. In this case, the Ni quantity of the hydrogen storage alloy is larger in the vicinity of the surface than in the inner part. The surface of the hydrogen storage alloy is provided with an electrical conducting metal layer or an oxide layer.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

ROBIC BREVETÉ
PATIENTS

30 JUIL. 2003

REÇU - RECEIVED

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80429

(P2000-80429A)

(43)公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51)Int.Cl.⁷

C 22 C 19/00
H 01 M 4/38
10/30

識別記号

F I

C 22 C 19/00
H 01 M 4/38
10/30

テマコード(参考)

F 5 H 0 0 3
A 5 H 0 2 8
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願平10-246249

(22)出願日

平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 酒井 熊

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝川崎事業所内

(72)発明者 河野 韶興

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝川崎事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金および二次電池

(57)【要約】

【課題】 AサイトをAl_x型組成よりも多量に含む組成において、水素の吸蔵・放出性およびアルカリ電解液に対する耐腐食性を改善し、水素の吸蔵・放出サイクル寿命特性にすぐれた水素吸蔵合金、この水素吸蔵合金を負極に応用した高容量で充放電サイクルのすぐれた二次電池の提供。

【解決手段】 一般式 R_{1-x-y} Mg_x T_y Ni_{z-z} M

(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は内部に比べて表面近傍のNi量が多いこと、前記水素吸蔵合金表面に導電性金属層を設けたこと、あるいは前記水素吸蔵合金表面に酸化被膜を設けたことを特徴とする水素吸蔵合金である。

【特許請求の範囲】

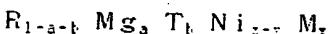
【請求項1】 一般式



(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、

前記水素吸蔵合金は内部に比べて表面近傍のNi量が多いことを特徴とする水素吸蔵合金。

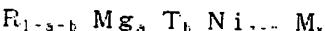
【請求項2】 一般式



(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、

前記水素吸蔵合金は表面に導電性金属層が設けられていることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 一般式



(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、

前記水素吸蔵合金は表面に酸化被膜が設けられていることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項4】 水素吸蔵合金を主成分として成る水素負極と、正極と、水素負極および正極を隔離するセパレータと、アルカリ性電解液とを有する二次電池であって、水素負極が請求項1、請求項2もしくは請求項3に記載された水素吸蔵合金を含有していることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金およびこの水素吸蔵合金を負極に使用した二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、安全、かつ容易に水素を吸蔵できることから、新しいエネルギー変換材料およびエネルギー貯蔵材料として注目されている。すなわち、水素吸蔵合金は、エネルギー変換、蓄電、熱エネルギー

輸送、2)熱-機械エネルギーの変換、3)水素の分離・精製、4)水素同位体の分離、5)水素を活物質とする電池、6)合成化学における触媒、7)温度センサなど、機能性新素材として広範囲に亘る応用が進められている。

【0003】たとえば、水素吸蔵合金を負極材料に使用したニッケル水素二次電池は、(a)高容量であること、(b)過充電・過放電に強いこと、(c)高率充放電が可能であること、(d)クリーンであること、(e)ニッケルカドミウム電池と互換性があることなどの特長を持つため、民生用電池として注目され、また、その応用・実用化が活発に行われている。このように、水素吸蔵合金は、機械的、物理的、化学的に様々な応用の可能性を秘めているので、将来の産業におけるキー材料の一つとして挙げられる。

【0004】ところで、水素を吸蔵する金属としては、水素と安定な化合物を形成し得る金属、たとえばPd、Ti、Zr、V、希土類金属元素、アルカリ土類元素などの単体、あるいはこれらの金属元素と他の金属元素との合金が挙げられる。特に、合金型の場合は、①金属-水素間の結合力を適度に弱めて、水素の吸蔵反応だけでなく離脱反応も比較的容易に行えること、②反応に必要な平衡水素圧(プラトー圧)の大きさ、平衡領域(アラート領域)の広さ、水素を吸蔵する過程での平衡圧の変化(平坦性)など吸蔵・放出反応が改善されること、③化学的、物理的安定性が高いことなどの特長を有する。

【0005】そして、このような水素吸蔵合金の一応用例である電池の電極材として、一般的に、LaNi₅もしくはMnNi₅などで示されるAB₅型希土類系合金が使用されている。しかし、その放電容量は、理論容量の80%を超えており、高容量化に限界がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記AB₅型希土類系合金において、La元素成分の一部をMg元素で置換したマグネシウム-希土類系合金は、AB₅型希土類系合金に比べ、常温付近で水素ガスを多量に吸蔵できるという特長を有するが、たとえばLa_{1-x}Mg_xNi₅は、水素との結合の安定性が高く水素放出速度が遅いので、水素電極としての機能に問題がある。一方、PuNi₃型の水素吸蔵合金系において、Mg₂LaNi₅で表されるマグネシウム-希土類系合金も知られているが、このMg₂LaNi₅系合金は水素吸蔵量が少ないという問題がある。

【0007】また、水素吸蔵電極として、Mn_{1-x}A_xNi₅、Co_bM_c、あるいはLa_{1-x}A_xNi₅、Co_bM_cで表される水素吸蔵合金を使用することも知られている(特開昭62-271348号公報、特開昭62-271349号公報)。しかし、これらの水素吸蔵電極を備えた金属酸化物・水素二次電池の場合は、放電容量が低く、サイクル寿命も短いという問題がある。

【0008】その他、水素吸蔵電極として、一般式、(R

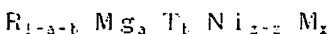
位相境界を有し、かつ結晶構造が LaNi_5 型単相で示される水素吸蔵合金を含む構成も知られている（国際公開公報W1 09/03213 号）。しかし、この逆位相境界を有し、かつ結晶構造が LaNi_5 型単相を示す水素吸蔵合金を含む負極電極を有する金属酸化物・水素二次電池は、放電容量およびサイクル寿命がともに劣るという問題がある。

【0009】なお、上記水素吸蔵合金は、一般式、 $(\text{B}_{1-x}\text{L}_x)(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)_z$ で表される組成の合金溶湯を表面が凹凸状(凹凸の平均最大高さが30~150μm)のロール上に落とし、過冷度50~500°C、冷却速度1000~10000°C/秒の冷却条件で、0.1~2.0mmの均一厚に圧延・凝固させた後、熱処理を施すことにより製造される。そして、前記条件を外れると、 LaNi_5 型構造の結晶粒と Ce_2Ni_7 型構造の結晶粒との2相が混在して、 LaNi_5 型単相で示される水素吸蔵合金が得られない。本発明は、上記事情に対処してなされたもので、AサイトをAB₅型組成よりも多量に含む組成において、水素の吸蔵・放出性およびアルカリ電解液に対する耐腐食性を改善し、水素の吸蔵・放出サイクル寿命特性にすぐれた水素吸蔵合金の提供を目的とする。

【0010】また、この水素吸蔵・放出サイクル寿命特性のすぐれた水素吸蔵合金を負極に応用することにより、高容量で充放電サイクルのすぐれた金属酸化物・水素二次電池を提供することを目的とする。

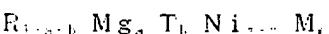
[0011]

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、一般式



(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は内部に比べて表面近傍のNi量が多いことを特徴とする水素吸蔵合金である。

【0012】請求項2の発明は、一般式



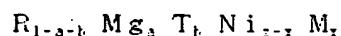
(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は表面に導電性金属層が設けられていることを特徴とする水素吸蔵合金である。

(0013) 請求項3の発明は、一般式

(式中、HはYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、TはCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素、0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0≤x≤2.0、3≤z≤3.8)で表される組成を有する水素吸蔵合金であって、前記水素吸蔵合金は表面に酸化被膜が設けられていることを特徴とする水素吸蔵合金である。

【0014】請求項4の発明は、水素吸蔵合金を主成分として成る水素負極と、正極と、水素負極および正極を隔離するセパレータと、アルカリ性電解液とを有する二次電池であって、水素負極が請求項1、請求項2もしくは請求項3に記載された水素吸蔵合金を含有していることを特徴とする二次電池である。

【0015】上記、請求項1ないし請求項3の発明において、一般式



で表される組成において、(Mg+K+T)でのMgの組成比

(a)、(Ni+M)の比 (z) は、上記範囲内で選ばれる必要がある。すなわち、Mgの組成比 (a)、(Mg+R+T) と (Ni+M) の比 (z) を上記範囲内に選択することにより、高い水素吸蔵能を呈する一方、水素を放出し難いという問題の改善を図ることが可能となって、大きな放電容量を有する金属酸化物・水素二次電池を実現できる水素吸蔵合金が得られる。

【0016】また、Rで表されるYを含む希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素は、水素吸蔵合金の低コスト化を考慮すると、好ましくはLa、Ce、Pr、NdおよびYであり、より好ましくは希土類元素の混合系であるミッシュメタルで、CeがリッチなミッシュメタルやLaがリッチなミッシュメタルを使用することもできる。

【0017】さらに、Tで表されるCa、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも1種の元素は、いわゆる置換成分であり、この置換成分によって水素吸蔵量を低減させずに、水素の放出性の改善・向上や水素の放出に伴う合金の微細化を抑制するための必要成分である。ここで、置換量(b)が0.3を超えると、水素の放出性の改善・向上および水素の放出に伴う合金の微細化抑制が図られないで、0.3以下に限定される。そして、この置換量(b)の少ない方が、長いサイクル寿命化を図れる傾向にあるので、0.2以下が好ましい。

【0018】さらにまた、Mで表されるCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、PおよびSから選ばれた少なくとも1種の元素は、Ni成分に対する置換成分であり、この置換成分は、水素の吸蔵・放出特性の向上に寄与する。ここで、Mで表される置換成分による置換で、合金内に侵入する水素の拡散や、水素の吸蔵・放出が容易になるものと推定され

的にすぐれた充放電サイクル特性を呈する。また、その置換量(x)が2.0を超えると放電容量の低下を招来するので、常に、2.0以下の範囲内、好ましくは0.01~1.5の範囲内、より好ましくは0.05~1.0の範囲内で選ばれる。

【0019】なお、請求項1ないし請求項3の発明に係る水素吸蔵合金は、たとえばC、N、O、Fなどの不純物を水素吸蔵合金粉末の特性を損なわない範囲、たとえば重量比でそれぞれ1%以下の範囲で含有していてもよい。また、これらの発明に係る水素吸蔵合金は、使用目的に応じてブロック状、粒子状もしくは粉末状などの形態をとることができ、たとえば二次電池の負極材料用の場合は、微粒子状ないし粉末状が選ばれる。

【0020】請求項1の発明に係る水素吸蔵合金は、その表面近傍におけるNi量(濃度ないし割合)が、内部よりも多い構成と成っている。すなわち、水素吸蔵合金の表面近傍におけるNi量の割合を内部よりも多くすることにより、水素の吸蔵・放出特性が十分に改善され、放電容量が大きく、サイクル寿命特性のすぐれた金属酸化物・水素二次電池の形成に寄与する。換言すると、水素吸蔵合金の表面近傍におけるNiの割合が内部よりも大きくなないと、たとえば密閉型二次電池に使用した場合、アルカリ電解液と反応して、水素吸蔵合金の腐食酸化および絶縁化が進行する一方、アルカリ電解液の不足や電池の内部抵抗の増大を招来し、サイクル特性のすぐれた二次電池を実現し得ない。

【0021】なお、水素吸蔵合金の表面近傍におけるNi量の割合測定は、たとえば透過型電子顕微鏡を用いて、水素吸蔵合金粉末などの断面を1万~10万倍の倍率で透過電子顕微鏡像を撮影し、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置によって組成分析することで行われる。また、マイクロオージェなどを用いて、水素吸蔵合金粉末表面からの深さ方向への元素分析を行うことでも測定できる。

【0022】請求項1の発明に係る水素吸蔵合金は、たとえば次のようにして製造できる。すなわち、不活性雰囲気下で秤量した各原料元素成分を高周波誘導溶解した後、金型などに铸造して素材合金のインゴットを得、これを急冷する方式を探ってもよい。または、RNi₅系、R₂Ni₇系、RNi₃系、RNi₂系、Ni₂Mg系、MgNi₂系などの母合金を高周波誘導溶解にて製造した後、これらの母合金を所要の組成となるように秤量し、再び高周波誘導溶解後、铸造して素材合金のインゴットを得、これを急冷する方式を探ってもよい。

【0023】なお、上記铸造法の代りに、各原料元素成分を秤量し、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下で、単ロール法もしくは双ロール法などの溶湯急冷法により、素材としての水素吸蔵合金を製造する。ここで、溶湯の急冷速度(冷却速度)は1000~10000°C/秒程度であり、この場合、一般的に、R成分中のCeが20重量%以下である。これか好ましい。たがいNi+Mn+ハニウム等の元素

および置換量によってCe量の許容量は変化し、Niサイトへの置換元素がCoの場合、Coの置換量の増加に伴ってR成分中のCe量の許容量も増大する。たとえばCoの置換量(x)が0.6の場合には、R成分中のCe量が45重量%程度まで許容される。

【0024】次いで、前記製造した素材合金を真空中もしくは不活性雰囲気中、300°C~融点未満の温度、好ましくは750~1050°Cの温度、より好ましくは800~1050°Cの温度で、0.1~500時間、好ましくは0.5~100時間、さらに好ましくは1~20時間の熱処理を施す。このような熱処理を施すことにより、铸造後に存在するR(Ni, M)₅相や(R, Mg)₂(Ni, M)₃相などの存在量を極力少なくすることが可能となるとともに格子歪みが緩和され、水素吸蔵・放出速度などの特性がすぐれた水素吸蔵合金を得る。前記熱処理を施した後、不活性雰囲気中で、たとえばハンマー・ミルやビン・ミルなどの粉碎機を使用し、平均粒径10~50μm程度に粉碎する。

【0025】次に、上記水素吸蔵合金粉末をアルカリ水溶液、還元剤含有水溶液、もしくは酸水溶液を用いた湿式表面処理を施して、表面近傍におけるNi量が内部よりも多い状態とする。ここで、湿式表面処理に当たっては、前記処理液による処理の組み合わせで行うことができる。この湿式表面処理後に、水洗、乾燥などの処理を順次施すことにより、表面近傍におけるNi量が内部よりも多い状態の水素吸蔵合金粉末が得られる。

【0026】このような請求項1の発明に係る水素吸蔵合金は、その表面近傍におけるアルカリ電解液との反応が抑制されるので、たとえば水素吸蔵合金粉末の腐食酸化および絶縁化が防止される。したがって、この水素吸蔵合金粉末を二次電池、特に密閉型二次電池の負極構成成分に使用した場合、電解液の不足化、二次電池の内部抵抗増大によるサイクル寿命の劣化などの問題が解消される。

【0027】なお、上記水素吸蔵合金粉末の湿式表面処理、湿式表面処理後の水洗処理に当たって、それらの処理液中に界面活性剤を添加配合しておいてもよいし、あるいは水洗処理後の乾燥に先だって界面活性剤を含有する処理液で処理してもよい。これらの処理に伴って、水素吸蔵合金粉末表面に界面活性剤を付着させた場合は、その後、酸素などによる水素吸蔵合金粉末の被毒を防止することができる。ここで、界面活性剤の種類は、特に限定されるものでなくアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性のいずれのタイプであってもよい。

【0028】上記湿式表面処理に使用するアルカリ水溶液は、アルカリ金属の水酸化物(たとえばNaOH, KOH, LiOH)の水溶液、アルカリ金属の炭酸塩(たとえばNa₂CO₃, K₂CO₃など)の水溶液、もしくはこれらの混合系である。そして、水溶液の濃度は、10~35重量%程度が好ましく、また、一般的に、水溶液温度は10~100°C、水

時間は水溶液温度に反比例的に選択される。

【0029】また、湿式表面処理に使用する還元剤含有水溶液としては、水素化硼素ナトリウム (NaBH_4)、水素化硼素カリウム (KBH_4)、ホルマリン (HCHO)、次磷酸ナトリウム (NaH_2PO_2)、次亜磷酸カリウム (KH_2PO_2)などの還元剤の少なくとも1種を含む水溶液が挙げられる。そして、還元剤含有水溶液の濃度は、0.01～5重量%程度が好ましく、また、一般的に、水溶液温度は10～100°C、水溶液中での浸漬時間は0.1～50時間程度であり、浸漬時間は水溶液温度に反比例的に選択される。

【0030】さらに、湿式表面処理に使用する酸水溶液は、非酸化性の酸（たとえば HCl 、 HF ）の水溶液、もしくはこれらの混合系であってもよい。そして、水溶液の濃度は、 HCl の場合 0.1～15重量%程度、 HF の場合 0.01～10重量%程度が好ましく、また、一般的に、水溶液温度は10～80°C、水溶液中での浸漬時間は0.1～100時間程度であり、浸漬時間は水溶液温度に反比例的に選択される。さらに、この酸水溶液による処理に当たって、還元剤含有水溶液を併用すると、表面近傍におけるNi量が内部よりも多い状態の水素吸蔵合金粉末を得易い。

【0031】上記では、水素吸蔵合金粉末について説明したが、水素吸蔵合金が粒子状やブロック状の場合も基本的には同様の処理で、表面近傍におけるNi量が内部よりも多い状態とすることができます。つまり、水素吸蔵合金の形態に応じて、上記湿式処理の条件（たとえば処理温度や処理時間など）を選択・設定すればよい。

【0032】請求項2の発明に係る水素吸蔵合金は、その表面に導電性金属層を設けた構成と成っている。すなわち、粉末状、粒子状もしくはブロック状の水素吸蔵合金表面に、導電性金属層を形成させたことにより、水素の吸蔵・放出特性を十分に改善し、放電容量が大きく、サイクル寿命特性のすぐれた金属酸化物・水素二次電池の形成に寄与するものである。換言すると、次のような問題を解消・解決したものである。たとえば水素吸蔵合金粉末の表面に導電性金属層を設けないと、密閉型二次電池に使用した場合、アルカリ電解液と反応して、水素吸蔵合金粉末の腐食酸化および絶縁化が進行する一方、アルカリ電解液の不足や電池の内部抵抗の増大を招来し、サイクル特性のすぐれた二次電池を実現し得ない。

【0033】なお、水素吸蔵合金の表面に形成する導電性金属層（被膜）の厚さ測定は、たとえば透過型電子顕微鏡を用いて、水素吸蔵合金粉末の断面を1万～10万倍の倍率で、透過電子顕微鏡像を撮影し、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置によって、組成分析することで行われる。また、走査型電子顕微鏡を用いて、水素吸蔵合金粉末の表面を1000～30000倍の倍率で二次電子像を撮像し、走査型電子顕微鏡のEDX分析装置で組成分析を行うことでも測定できる。簡易的には、水素吸蔵合金表面に電極として形成する前後の重量差から、

膜厚を測定することもできる。

【0034】請求項2の発明に係る水素吸蔵合金は、たとえば次のようにして製造できる。先ず、各原料元素成分を秤量し、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下で、高周波誘導溶解した後、金型などに鋳造して目的組成の素材合金のインゴットを得る。あるいは、 RNi_3 系、 R_2Ni_3 系、 RNi_2 系、 RNi_1 系、 Ni_2Mg 系、 MgNi_2 系などの母合金を高周波誘導溶解にて製造した後、これらの母合金を所要の組成となるように秤量し、再び高周波誘導溶解後、鋳造して素材合金のインゴットを得、これを急冷する方式を探ってもよい。

【0035】また、単ロール法もしくは双ロール法などの浴湯急冷法やガスマトマイズ法などの超急冷法で、素材としての水素吸蔵合金を製造してもよい。この場合、一般的に、R成分中のCeが20重量%以下であることが望ましい。ただし、Niサイトへの置換元素および置換量によってCe量の許容量は変化し、Niサイトへの置換元素がCoの場合、Coの置換量の増加に伴ってR成分中のCe量の許容量も増大する。たとえばCoの置換量（x）が0.6の場合、R成分中のCe量が45重量%程度まで許容される。

【0036】次いで、前記製造した素材合金を真空中もしくは不活性雰囲気中、300°C～融点未満の温度、好ましくは750～1050°Cの温度、より好ましくは800～1050°Cの温度で、0.1～500時間、好ましくは0.5～100時間、さらに好ましくは1～20時間の熱処理を施す。このような熱処理を施すことにより、鋳造後に存在するR(Ni, M)₃相や(R, Mg)(Ni, M)₂相などの存在量を極力少なくすることが可能となるとともに格子歪みが緩和され、水素吸蔵・放出速度などの特性がすぐれた水素吸蔵合金を得る。なお、前記熱処理を施した後、不活性雰囲気中で、たとえばハンマーミルやビンミルなどの粉碎機を使用し、平均粒径10～50μm程度に粉碎する。次に、上記粉碎で得た水素吸蔵合金粉末の表面に、たとえば電解メッキ法もしくは無電解メッキ法によりNi、Cu、Coなどを含む導電性金属層（たとえばNi-P、Ni-B）を形成する。このメッキ処理後に、水洗、乾燥などの処理を順次施すことにより、表面に多孔性の導電性金属層（被膜）を有する水素吸蔵合金粉末が得られる。なお、上記導電性金属層の形成に先だって、水素吸蔵合金粉末をアルカリ水溶液、還元剤含有水溶液、もしくは酸水溶液を用いた湿式表面処理を施して、導電性金属層に対する表面密着性を向上させることにより、サイクル寿命特性が改善される。

【0037】ここで、水素吸蔵合金粉末の表面に形成される導電性金属層は、一般的に、水素吸蔵合金粉末に対し、0.2～30重量%程度、好ましくは1～15重量%である。すなわち、0.2重量%未満では、水素放出特性およびサイクル特性の改善が不十分で、たとえば密閉型二次電池に使用した場合、水素吸蔵合金粉末表面がアルカリ性の水溶液によって腐食されると、トライヒル酸化物が生成する。

方、電解液の不足や電池の内部抵抗増大などの傾向が認められる。また、30重量%を超えた場合は、水素吸蔵能を呈する合金成分の低減により、放電容量の大幅な低下を招来する恐れがある。ここで、導電性金属層は、水素ガスの透過性を考慮して多孔性が望ましい。なお、上記水素吸蔵合金粉末のメッキ処理、メッキ処理後の水洗処理に当たって、それらの処理液中に界面活性剤を添加配合しておいてもよいし、あるいは水洗処理後の乾燥に先だって界面活性剤を含有する処理液で処理してもよい。これらの処理に伴って、水素吸蔵合金粉末表面に界面活性剤を付着させた場合は、その後、酸素などによる水素吸蔵合金粉末の被毒を防止することができる。ここで、界面活性剤の種類は、特に限定されるものでなくアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性のいずれのタイプであってもよい。

【0038】請求項2の発明に係る水素吸蔵合金は、その表面近傍におけるアルカリ電解液との反応が抑制されるので、たとえば水素吸蔵合金粉末の腐食酸化および絶縁性が防止される。したがって、この水素吸蔵合金粉末を二次電池、特に密閉型二次電池の負極成分に使用した場合、電解液の不足化、二次電池の内部抵抗増大によるサイクル寿命の劣化などの問題が解消される。

【0039】上記では、水素吸蔵合金粉末について説明したが、水素吸蔵合金が粒子状やブロック状の場合も基本的には同様の処理で、表面に導電性金属層を形成することができる。つまり、水素吸蔵合金の形態に応じて、上記メッキ処理の条件（たとえば処理温度や処理時間など）を選択・設定すればよい。

【0040】請求項3の発明に係る水素吸蔵合金は、その表面に酸化被膜（酸化物層）を設けた構成と成っている。すなわち、水素吸蔵合金の表面に水素吸蔵特性を損なわない程度に酸化被膜を形成させたことにより、大気中での取扱が容易になる。ここで、酸化被膜の作用は明らかでないが、それ以上の酸化を防止する保護膜として働く一方、アルカリ電解液との反応も抑制され、たとえば水素吸蔵合金粉末の腐食酸化および絶縁化が防止される。

【0041】換言すると、たとえば水素吸蔵合金粉末は、大気中に暴すと酸素と反応して発火したり、発火しないまでも酸化が進み易いので、一般的に、不活性雰囲気中で取り扱わざるを得ない。しかし、前記酸化被膜による酸化保護作用で、大気中の取扱を可能にするとともに、アルカリ電解液との反応、表面絶縁体化などが抑制される。酸化防止作用に伴って、アルカリ電解液の不足や二次電池の内部抵抗の増大が防止・抑制され、サイクル特性のすぐれた二次電池が実現される。

【0042】なお、水素吸蔵合金の表面に形成する酸化被膜（層）の厚さ測定は、たとえばマイクロオージェ電子分光法などを用いて、水素吸蔵合金粉末表面からの深さ方向への元素分析を用いて測定する。

透過型電子顕微鏡を用いて、水素吸蔵合金粉末の断面を1万～30万倍の倍率で、透過電子顕微鏡像を撮影し、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置にて組成分析することでも行われる。

【0043】請求項3の発明に係る水素吸蔵合金は、たとえば次のようにして製造できる。先ず、各原料元素成分を秤量し、アルゴンガスなどの不活性雰囲気下で、高周波誘導溶解した後、金型などに鋳造して目的組成の素材合金のインゴットを得る。あるいは、 RNi_5 系、 R_2Ni_7 系、 RNi_3 系、 RNi_2 系、 Ni_2Mg 系、 $MgNi_2$ 系などの母合金を高周波誘導溶解にて製造した後、これらの母合金を所要の組成となるように秤量し、再び高周波誘導溶解後、鋳造して素材合金のインゴットを得、これを急冷する方式を探ってもよい。

【0044】また、単ロール法もしくは双ロール法などの溶湯急冷法やガストマインズ法などの超急速法で、素材としての水素吸蔵合金を製造してもよい。この場合、一般的に、R成分中のCeが30重量%以下であることが望ましい。ただし、Niサイトへの置換元素および置換量によってCe量の許容量は変化し、Niサイトへの置換元素がCoの場合、Coの置換量の増加に伴ってR成分中のCe量の許容量も増大する。たとえばCoの置換量（x）が0.6の場合、R成分中のCe量が45重量%程度間で許容される。

【0045】次いで、前記製造した素材合金を真空中もしくは不活性雰囲気中、300°C～融点未満の温度、好ましくは750～1050°Cの温度、より好ましくは800～1050°Cの温度で、0.1～500時間、好ましくは0.5～100時間、さらに好ましくは1～20時間の熱処理を施す。このような熱処理を施すことにより、鋳造後に存在する $R(Ni, M)_5$ 相や $(R, Mg)(Ni, M)_3$ 相などの存在量を極力少なくすることが可能となるとともに格子歪みが緩和され、水素吸蔵・放出速度などの特性がすぐれた水素吸蔵合金を得る。前記熱処理を施した後、不活性雰囲気中で、たとえばハンマー・ミルやビンミルなどの粉碎機を使用し、平均粒径10～50μm程度に粉碎する。

【0046】次に、前記粉碎して得た水素吸蔵合金粉末について、所要の表面酸化処理を施す。たとえば微量（100～10000ppm）の酸素、もしくは水蒸気を含有するアルゴンなどの不活性系雰囲気中、室温～500°C程度の温度範囲内で0.1～100時間程度処理することにより、表面に酸化被膜を形成する。また、酸化性の酸（たとえば HNO_3 、 H_2SO_4 ）の0.01～10重量%の水溶液中を用い、温度10～80°C、浸漬時間0.01～100時間程度の条件で処理してから、水洗・乾燥することで行ってもよい。いずれの場合も、温度を高く設定したときは、処理時間を短くする。

【0047】ここで、酸化被膜の厚さは、一般的に、5～300nm程度、好ましくは10～200nm程度である。すなわち、5nm未満では、たとえば密閉型二次電池に使用し

して腐食酸化および絶縁化が進行する一方、電解液の不足や電池の内部抵抗増大などの傾向が認められる。また、300nmを超えた場合は、水素吸蔵能を有する合金粉末の導電性低下および水素吸蔵合金粉末表面の触媒能低減により、放電容量の大幅な低下を招来する恐れがある。

【0048】なお、上記水素吸蔵合金粉末の湿式酸化処理において、湿式酸化処理もしくは湿式酸化処理後の水洗処理に当たって、それらの処理液中に界面活性剤を添加配合しておいてもよいし、あるいは水洗処理後の乾燥に先だって界面活性剤を含有する処理液で処理してもよい。これらの処理に伴って、水素吸蔵合金粉末表面に界面活性剤を付着させた場合は、その後、酸素などによる水素吸蔵合金粉末の被毒を防止することができる。ここで、界面活性剤の種類は、特に限定されるものでなくアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性のいずれのタイプであってもよい。

【0049】請求項3の発明に係る水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出特性が損なわれずに、合金表面近傍におけるアルカリ電解液との反応が抑制されるので、たとえば水素吸蔵合金粉末の腐食酸化および絶縁化が防止される。したがって、この水素吸蔵合金粉末を二次電池、特に密閉型二次電池の負極成分に使用した場合、電解液の不足化、二次電池の内部抵抗増大によるサイクル寿命の劣化などの問題が解消される。

【0050】上記では、水素吸蔵合金粉末について説明したが、水素吸蔵合金が粒子状やブラック状の場合も基本的には同様の処理で、表面に導電性金属層を形成することができる。つまり、水素吸蔵合金の形態に応じて、上記酸化処理の条件（たとえば処理温度や処理時間など）を選択・設定すればよい。

【0051】請求項4の発明は、請求項1～3いずれかに記載された発明に係る水素吸蔵合金が、水素吸蔵・放出特性にすぐれていること、粉末状の場合でもアルカリ電解液による腐食・酸化や絶縁化がほとんど起こらないこと、充放電サイクル特性を呈することに着目したものである。そして、水素負極の構成材に、前記水素吸蔵合金を使用することにより、大きな放電容量を有するとともに、サイクル特性のすぐれた金属酸化物・水素二次電池である。

【0052】請求項4の発明に係る二次電池は、たとえば図1に一部切り欠き断面図として示すような密閉型円筒状の金属酸化物・水素二次電池である。図1において、1は有底円筒状の容器、2は前記有底円筒状の容器1内に収納・装着された電極群で、アルカリ電解液とともに収納されている。ここで、電極群2は、シート状の正極3、シート状のセバレーター5およびシート状の負極4を積層し、この積層体をスパイラル状に捲回して形成されており、負極4が電極群2の最外周に配置され、前記有底円筒状容器1の内壁面と電気的に接触している。

る。

【0053】また、6は前記有底円筒状容器1の開口側に配置・装着された中央部が開口7された円形の第1の導電性封口板、8はリング状の絶縁性ガスケットである。ここで、第1の封口板6は、その周縁面と有底円筒状容器1の内壁面との間に絶縁性ガスケット8を介挿し、有底円筒状容器1を内側に縮径するカシメ加工により機密に封止・固定されている。

【0054】さらに、9は一端が前記電極群2のシート状正極3に接続し、他端が第1の導電性封口板6の下面に電気的に接続された正極リード、10は前記第1の導電性封口板6を覆うように装着・配置された突出型の正極端子、11は前記第1の導電性封口板6の開口7を塞ぐように正極端子10の突出部が形成する空間部に装着・配置されたゴム製の安全弁、12は前記突出型の正極端子10の突出部に嵌合し、その正極端子10を押さええる絶縁性の押さえ板、13は前記押さえ板12を被覆・固定する一方、有底円筒状容器1の側面や底部周縁を被覆する外装チューブである。

【0055】請求項4の発明において、正極3は、たとえば活物質である水酸化ニッケル粉末に導電性材料を添加し、さらに高分子接着剤および水を加え混練してペーストを調製し、このペーストを導電性基板に塗布（充填）し、乾燥した後、成形することにより作製される。ここで、水酸化ニッケル粉末は、ZnやCoの金属酸化物もしくは水酸化物を含むこともでき、また、導電性材料としては、たとえばCoの酸化物もしくは水酸化物、金属Coや金属Ni、炭素などが挙げられる。

【0056】さらに、高分子接着剤としては、たとえばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。なお、導電性基板としては、たとえばニッケル、ステンレス鋼、もしくはNiメッキを施した金属製の網状、スポンジ状、纖維状、フェルト状の多孔性体が挙げられる。

【0057】請求項4の発明において、負極4は水素吸蔵合金粉末に導電性材料を添加し、さらに高分子接着剤および水を加え混練してペーストを調製し、このペーストを導電性基板に塗布（充填）し、乾燥した後、成形することにより作製される。ここで、高分子接着剤は、前記正極3の場合と同様のものであり、導電性材料は、たとえばカーボンブラックなどが挙げられ、また、導電性基板としては、たとえばパンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔剛板、ニッケルネットなどの二次元基板、フェルト状金属多孔体やスポンジ状金属基板などの三次元基板が挙げられる。

【0058】請求項4の発明において、セバレーター5は、たとえばポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン纖維およびナイロン纖維を混織した不織布のトウカ、または不織布が挙げられ、また、主な構成部

化処理したポリプロピレン不織布が好ましい。

【0059】請求項4の発明において、アルカリ電解液は、たとえばNaOH水溶液、LiOH水溶液、KOH水溶液、NaOH-LiOH混合水溶液、KOH-LiOH混合水溶液、NaOH-KOH-LiOH混合水溶液などが挙げられる。

【0060】なお、金属酸化物・水素二次電池の形状

は、円筒形以外の形状、たとえば角柱形や扁平形などであってもよい。

【0061】

【発明の実施の形態】以下に実施例を説明する。

【0062】第1の実施例

【表1】

試料	組成
実施例1a	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.25} Co _{0.3}
実施例1b	La _{0.5} Pr _{0.22} Mg _{0.28} Ni _{3.02} Co _{0.25} Cr _{0.02} Si _{0.05} Al _{0.03}
実施例1c	La _{0.58} Nd _{0.12} Mg _{0.3} Ni _{2.9} Co _{0.1} Cu _{0.05} Mn _{0.03} V _{0.02}
実施例1d	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{2.83} Co _{0.1} Cr _{0.05} Al _{0.03} Nb _{0.01}
実施例1e	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.09} Co _{0.5} Fe _{0.05} Sn _{0.01}
実施例1f	La _{0.7} Ce _{0.1} Mg _{0.2} Ni _{3.21} Mn _{0.08} Co _{0.45} Cr _{0.05} Zn _{0.01}
実施例1g	La _{0.7} Y _{0.05} Mg _{0.25} Ni _{3.14} Co _{0.25} Cr _{0.08} Mn _{0.03} Sn _{0.02}
実施例1h	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.54} Co _{0.53} Mn _{0.1} Nd _{0.01} Al _{0.02} P _{0.01}
実施例1i	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.05} Co _{0.33} Cr _{0.05} V _{0.01} Bi _{0.01}
実施例1j	La _{0.6} Mn _{0.16} Mg _{0.24} Ni _{3.0} Co _{0.4} La _{0.08} Fe _{0.02} Si _{0.05}
実施例1k	La _{0.5} Mn _{0.2} Mg _{0.3} Ni _{2.76} Co _{0.44} Cr _{0.1} Ta _{0.01} Al _{0.02}
実施例1l	La _{0.65} Mg _{0.3} Ca _{0.05} Ni _{2.71} Co _{0.35} Cr _{0.05} Sn _{0.01}
実施例1m	La _{0.74} Mg _{0.25} Zr _{0.01} Ni _{3.11} Co _{0.3} Cr _{0.05} Al _{0.02}
実施例1n	La _{0.71} Mg _{0.28} Hf _{0.01} Ni _{3.1} Cr _{0.1} Mn _{0.05} Al _{0.02} P _{0.01}
実施例1o	La _{0.74} Mg _{0.25} Zr _{0.01} Ni _{3.11} Co _{0.4}
実施例1p	La _{0.74} Mg _{0.24} Ti _{0.02} Ni _{3.18} Co _{0.33} Si _{0.05} Nb _{0.02} Al _{0.02}
実施例1q	La _{0.76} Mg _{0.23} Zr _{0.01} Ni _{3.26} Cr _{0.08} V _{0.02} P _{0.01}
実施例1r	La _{0.6} Mn _{0.14} Mg _{0.24} Zr _{0.02} Ni _{3.37} Co _{0.1} Cr _{0.1} Bi _{0.01}
実施例1s	La _{0.6} Mn _{0.14} Mg _{0.25} Ti _{0.01} Ni _{2.93} Co _{0.5} Cu _{0.05} Zn _{0.05}
実施例1t	La _{0.7} Mg _{0.31} Zr _{0.01} Ni _{2.87} Co _{0.18} Fe _{0.02} Ta _{0.01} Si _{0.05}
比較例1a	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.25} Co _{0.3}
比較例1b	La _{0.74} Mg _{0.25} Zr _{0.01} Ni _{3.11} Co _{0.4}

表1に示す水素吸蔵合金の組成を成すように各元素成分をそれぞれ秤量し、アルゴンガス雰囲気下で高周波溶解して、これを水冷銅型で鋳造することにより、比較例を含めて22種類の素材合金のインゴットを作製した。次いで、アルゴンガス雰囲気下において、各合金インゴットを920°C、7時間それぞれ熱処理を施して、対応する水素吸蔵合金化し、これら合金インゴットをアルゴンガス雰囲気下で、粉碎して平均粒径35μmの水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表1中、LaはLa=96重量%，Ce=1重量%，Pr=1.5重量%，Nd=1.5重量%から成るミッシュメタルであり、また、MnはLa=38重量%，Ce=47.3重量%，Pr=5.5重量%，Nd=9重量%，Sn=0.2

重量%から成るミッシュメタルである。

【0063】次いで、各水素吸蔵合金粉末について、表2に示すような条件で、湿式処理を施した後、水洗してから50°Cの温度で真空乾燥して水素吸蔵合金粉末を得た。これら水素吸蔵合金粉末の表面近傍のNi量の割合を、透過型電子顕微鏡の断面撮像（倍率10万倍）、EDX分析装置による組成分析でそれぞれ求めた結果を表2に併せて示す。なお、表面近傍のNi量の割合は、内部のNi量を1とした相対値である。

【0064】

【表2】

試料	処理用水溶液	処理温度・時間		Ni量	サイクル 寿命
		(°C)	(hr)		
実施例1a	31wt%KOH	30	20	1.25	250
実施例1b	15wt%KOH + 15wt%NaOH	50	3	1.22	300
実施例1c	25wt%KOH + 5wt%LiOH	45	5	1.18	280
実施例1d	30wt%NaOH	30	18	1.18	270
実施例1e	30wt% Na_2CO_3	50	10	1.20	285
実施例1f	23wt% Li_2CO_3	40	10	1.26	290
実施例1f	18wt% Na_2CO_3 + 11wt% Li_2CO_3	30	10	1.18	275
実施例1g	18wt% Na_2CO_3 + 11wt% KOH	30	15	1.20	280
実施例1h	1wt%NaBH ₄	30	2	1.17	305
実施例1i	4wt%KCHO	25	15	1.15	295
実施例1j	2wt% NaH_2PO_2	50	10	1.21	280
実施例1k	3wt% KH_2PO_2	60	8	1.22	285
実施例1l	1wt% KBH_4	30	3	1.18	275
実施例1m	0.4wt%NaBH ₄ + 18wt%KOH	30	3	1.15	280
実施例1n	0.3wt% KBH_4 + 18wt%NaOH	30	5	1.18	265
実施例1o	0.7wt% NaH_2PO_2 + 20wt%KOH	50	2	1.15	260
実施例1p	0.6wt% KH_2PO_2 + 21wt%NaOH	60	3	1.17	270
実施例1q	1.5wt% HCl	20	0.1	1.15	235
実施例1r	0.5wt% HF	20	0.05	1.16	240
実施例1s	0.2wt% HF + 0.7wt% NaH_2PO_2	20	0.5	1.15	275
比較例1a	-	-	-	0.99	170
比較例1b	-	-	-	0.98	155

表2から分かるように、前記湿式処理を施した水素吸蔵合金粉末の場合（各実施例）は、湿式処理を施さなかつた水素吸蔵合金粉末の場合（各比較例）に比べて、表面近傍が内部に比べてNi量の割合が多かった。

【0065】上記で得た各水素吸蔵合金粉末に、水素吸蔵合金粉末 100重量部当たり、ポリテトラフルオロエチレン 1重量部、ポリアクリル酸ナトリウム 0.2重量部、カルボキシメチルセルロース 0.2重量部、水50重量部をそれぞれ加え、搅拌処理を施してペースト状に調製した。この調製ペーストを穿孔Niメッキ鉄薄板に塗布し、乾燥処理してペースト塗工板を作製した後、ロールプレス掛けして厚さを調整してから裁断して、水素吸蔵合金量として 8 gを含む所定サイズの負極板を得た。この負極板と公称容量1200 mAhのニッケル正極板とを、アクリル酸をグラファイト共重合させたポリオレフィン系不織布をセパレーターとして捲回し、電池糊を作製し、この電池糊を電池缶内に挿入・装着した。その後、この電池缶内に 7モル KOH - 0.5モル NaOH - 0.5モル LiOH水溶液（アルカリ電解液） 2.5mlを注入し、電池缶を封口する

ことにより、公称容量1200 mAhのAAサイズの密閉型二次電池をそれぞれ組み立て・構成した。

【0066】上記密閉型二次電池を組み立て・構成後24時間室温に放置してから、電流 120mAで15時間充電、電流 120mAで電池電圧が 0.8 Vになるまで放電するという充放電サイクルをそれぞれ 5回行った。その後、45°Cの環境下で、1200mAの電流で充電し、充電時の最大電圧から10mV低下したときに充電を終了するという一充法にしたがって充電を行った。一方、前記充電した各二次電池を1200mAの電流で、電池電圧が 1.0 Vになるまで放電を行うという充放電サイクルを繰り返し、電池の放電容量が初期の80%に低下するまでの充放電サイクル数（サイクル寿命）を評価した結果を表2に併せて示す。

【0067】上記表2から分かるように実施例に係る密閉型二次電池の場合は、比較例に係る密閉型二次電池に比べて、サイクル寿命のすぐれた二次電池として機能する。

第2の実施例

【表3】

試料	組成
実施例2a	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.12} Co _{0.3}
実施例2b	La _{0.5} Pr _{0.22} Mg _{0.28} Ni _{3.01} Co _{0.25} Fe _{0.03} Si _{0.01}
実施例2c	La _{0.58} Nd _{0.12} Mg _{0.3} Ni _{2.95} Co _{0.1} Mn _{0.03} Re _{0.01}
実施例2d	La _{0.67} Mg _{0.32} Ni _{2.78} Co _{0.15} Cr _{0.05} Al _{0.02} V _{0.02}
実施例2e	La _{0.77} Mg _{0.23} Ni _{3.4} Cr _{0.1} Fe _{0.05} Si _{0.01} Si _{0.04}
実施例2f	La _{0.7} Ce _{0.1} Mg _{0.2} Ni _{3.28} Mn _{0.05} Co _{0.49} Cr _{0.06} Zn _{0.02}
実施例2g	La _{0.7} Y _{0.05} Mg _{0.25} Ni _{3.12} Co _{0.3} Cr _{0.08} Mn _{0.01} P _{0.01}
実施例2h	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.74} Co _{0.35} Mn _{0.1} Sn _{0.02} Si _{0.02}
実施例2i	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{2.88} Co _{0.27} Mn _{0.05} Cr _{0.08} Ge _{0.02}
実施例2j	La _{0.6} Mg _{0.16} Mg _{0.24} Ni _{3.11} Co _{0.43} Cr _{0.04} V _{0.01} Re _{0.01}
実施例2k	La _{0.56} Mn _{0.14} Mg _{0.3} Ni _{2.72} Co _{0.34} Mn _{0.1} Ta _{0.01}
実施例2l	La _{0.67} Mg _{0.3} Ca _{0.03} Ni _{2.9} Cr _{0.25} Co _{0.05} Cr _{0.04} Si _{0.01}
実施例2m	La _{0.73} Mg _{0.25} Zr _{0.02} Ni _{3.06} Co _{0.4} Cr _{0.05} Al _{0.02}
実施例2n	La _{0.71} Mg _{0.26} Zr _{0.01} Ni _{2.98} Co _{0.2} Mn _{0.05} Si _{0.05} Re _{0.02}
実施例2o	La _{0.73} Mg _{0.25} Zr _{0.02} Ni _{2.96} Co _{0.5} Cr _{0.04} Fe _{0.02} Mn _{0.01}
実施例2p	La _{0.75} Mg _{0.24} Ti _{0.01} Ni _{2.84} Co _{0.63} Cr _{0.1} V _{0.02} P _{0.01}
実施例2q	La _{0.72} Mg _{0.27} Zr _{0.01} Ni _{3.05} Co _{0.35}
実施例2r	La _{0.6} Mn _{0.14} Mg _{0.24} Zr _{0.02} Ni _{3.51} Co _{0.05} Cr _{0.05} Re _{0.01}
実施例2s	La _{0.6} Mn _{0.14} Mg _{0.25} Ti _{0.01} Ni _{3.27} Co _{0.23} Ge _{0.02} Ta _{0.01}
実施例2t	La _{0.7} Mg _{0.31} Zr _{0.01} Ni _{2.6} Co _{0.38} Cr _{0.05} Cr _{0.05} Zn _{0.05}
比較例2a	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.12} Co _{0.3}
比較例2b	La _{0.72} Mg _{0.27} Zr _{0.01} Ni _{3.05} Co _{0.35}

表3に示す水素吸蔵合金の組成を成すように各元素成分をそれぞれ秤量し、アルゴンガス雰囲気下で高周波溶解して、これを水冷銅鋳型で鋳造することにより、比較例を含めて22種類の合金インゴットを作製した。次いで、アルゴンガス雰囲気下において、各合金インゴットを900°C、10時間それぞれ熱処理を施して、対応する水素吸蔵合金を製造し、これら合金インゴットをアルゴンガス雰囲気下で、粉碎して平均粒径30μmの水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表3中、LnはLa=48重量%，Ce=2重量%，Pr=12重量%，Nd=38重量%から成るミッシュメタルであり、また、MnはLa=35重量%，Ce=50.3重量%，Pr=5.5重量%，Nd=9重量%，Sm=0.2重量%

から成るミッシュメタルである。

【0068】次いで、各水素吸蔵合金粉末について、表4に示すような希酸水溶液やアルカリ水溶液で前処理を施したり、あるいは前処理を省略した状態で、導電性金属のメッキ処理を施した後、水洗してから50°Cの温度で真空乾燥して水素吸蔵合金粉末を得た。これら水素吸蔵合金粉末の表面に形成された導電性層は、前記導電性金属のメッキ処理前後における水素吸蔵合金粉末の重量差から、水素吸蔵合金粉末に対する被覆量で求めたもので、それぞれ求めた結果を表4に併せて示す。

【0069】

【表4】

試料	前処理	導電性 金属種	導電性金 属量wt %)	サイクル 寿命
実施例2a	無し	Ni	15	305
実施例2b	希塩酸処理	Ni	8	310
実施例2c	希硫酸処理	Cu	10	320
実施例2d	KOB処理	Ki	16	315
実施例2e	NaOH処理	Co	15	295
実施例2f	無し	Ni-P	20	290
実施例2g	希塩酸処理	Co-P	10	300
実施例2h	無し	Ni-B	15	285
実施例2i	NaOH処理	Ni-B	8	310
実施例2j	無し	Cu	18	275
実施例2k	希塩酸処理	Cu	9	285
実施例2l	NaOH処理	Ki	15	290
実施例2m	無し	Co	12	275
実施例2n	希塩酸処理	Co	10	280
実施例2o	希硫酸処理	Cu	15	285
実施例2p	NaOH処理	Co	7	280
実施例2q	無し	Co-P	9	270
実施例2r	希硫酸処理	Ni-P	10	280
実施例2s	無し	Co-B	11	275
実施例2t	KOB処理	Ni-B	8	285
比較例2a	-	-	-	160
比較例2b	-	-	-	165

次に、上記でそれぞれ得た水素吸蔵合金粉末を負極成分とし、第1の実施例の場合と同様の条件で、それぞれ負極板を作製した。また、これらの負極板を電極群の構成要素とし、前記第1の実施例の場合と同様の条件で、それを密閉型二次電池を組み立て構成し、かつ各二次電池の充放電サイクルの評価を行った結果を表4に併せて示す。

【0070】上記表4から分かるように実施例に係る密閉型二次電池の場合は、比較例に係る密閉型二次電池に比べて、サイクル寿命のすぐれた二次電池として機能する。

第3の実施例

【表5】

試料	組成
実施例3a	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.42} Co _{0.1}
実施例3b	La _{0.6} Pr _{0.12} Mg _{0.28} Ni _{3.08} Cr _{0.1} Fe _{0.02} Si _{0.04} B _{0.01}
実施例3c	La _{0.58} Nd _{0.12} Mg _{0.3} Ni _{2.71} Co _{0.3} Mn _{0.05} V _{0.02} Mo _{0.01}
実施例3d	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.5} Co _{0.45} Cr _{0.06} Al _{0.02} Nb _{0.02} P _{0.01}
実施例3e	La _{0.76} Mg _{0.24} Ni _{3.12} Co _{0.4} Fe _{0.02} Ca _{0.03} Sc _{0.01}
実施例3f	La _{0.7} Ce _{0.1} Mg _{0.2} Ni _{2.48} Cr _{0.05} Co _{0.25} Zn _{0.02} Ta _{0.01}
実施例3g	La _{0.7} V _{0.05} Mg _{0.25} Ni _{3.13} Co _{0.3} Cu _{0.05} Sn _{0.02} V _{0.01}
実施例3h	La _{0.65} Mg _{0.3} Ca _{0.04} Ni _{2.79} Co _{0.25} Cr _{0.04} Si _{0.04}
実施例3i	La _{0.72} Mg _{0.25} Zr _{0.03} Ni _{3.4} Co _{0.1}
実施例3j	La _{0.7} Mg _{0.28} Hf _{0.02} Ni _{2.95} Co _{0.25} Cr _{0.05} Mn _{0.05} Al _{0.02}
実施例3k	La _{0.73} Mg _{0.25} Zr _{0.02} Ni _{2.97} Co _{0.53} Cr _{0.04} V _{0.02} P _{0.01}
実施例3l	La _{0.74} Mg _{0.24} Ti _{0.02} Ni _{2.22} Co _{0.34} Fe _{0.02} Sn _{0.01} Nb _{0.02}
比較例3a	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{3.42} Co _{0.1}
比較例3b	La _{0.72} Mg _{0.25} Zr _{0.03} Ni _{3.4} Co _{0.1}

表5に示す水素吸蔵合金の組成を成すように各元素成分をそれぞれ秤量し、アルゴンガス雰囲気下で高周波溶解して、これを水冷銅鋳型で鋳造することにより、比較例を含めて15種類の合金インゴットを作製した。次いで、アルゴンガス雰囲気下において、各合金インゴットを890°C、15時間それぞれ熱処理を施して、対応する水素吸蔵合金を製造し、これら合金インゴットをアルゴンガス雰囲気下で、粉碎して平均粒径25μmの水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表5中、LnはLa=85重量%、Ce=3重量%、Pr=10重量%、Nd=2重量%から成るミッシュメタルであり、また、MnはLa=38重量%、Ce=50.3重量%、Pr=5.5重量%、Nd=6重量%、Sm=0.2重量%から成るミッシュメタルである。

【0071】次いで、各水素吸蔵合金粉末について、表6に示すように、微量な酸素もしくは水蒸気を含むアルゴンガス雰囲気下での加熱処理、あるいは希硝酸（HNO₃）水溶液中や希硫酸（H₂SO₄）水溶液中での浸漬処理を施した後、水洗してから50°Cの温度で真空乾燥して水素吸蔵合金粉末を得た。これら水素吸蔵合金粉末の表面に形成された酸化被膜は、マイクロオージェ電子分光法によって、水素吸蔵合金粉末の表面から深さ方向への酸素の分析を行って、比較例5の酸化被膜の厚さを1とした相対値で求めたもので、それぞれ求めた結果を表6に併せて示す。

【0072】

【表6】

試料	酸化処理方法	処理温度 時間		酸化被膜厚さ	容量比
		(°C)	(hr)		
実施例3a	1000ppm 酸素含有Ar	70	25	6.4	0.93
実施例3b	2000ppm 酸素含有Ar	150	12	5.2	0.92
実施例3c	100ppm水蒸気含有Ar	320	5	7.8	0.88
実施例3d	500ppm酸素含有Ar	250	18	5.5	0.93
実施例3e	5000ppm 酸素含有Ar	50	40	6.2	0.89
実施例3f	3000ppm 酸素含有Ar	280	10	10.7	0.88
実施例3g	200ppm水蒸気含有Ar	230	7	8.8	0.92
実施例3h	0.1wt% HNO ₃	10	0.2	4.5	0.82
実施例3i	0.2wt% HNO ₃	20	0.1	5.6	0.81
実施例3j	1wt% H ₂ SO ₄	25	3	4.2	0.8
実施例3k	0.5wt% H ₂ SO ₄	30	0.5	5.8	0.81
実施例3l	0.3wt% H ₂ SO ₄	35	1.5	6.2	0.78
比較例3a	-	-	-	1	0.5
比較例3b	-	-	-	1.01	0.52

次に、上記でそれぞれ得た水素吸蔵合金粉末を負極成分とし、第1の実施例の場合と同様の条件で、それぞれ負極板を作製した。また、これらの負極板を電極群の構成要素とし、前記第1の実施例の場合と同様の条件で、それぞ密閉型二次電池を組み立て・構成した。

【0073】上記密閉型二次電池を組み立て・構成後24時間室温に放置してから、電流 115mAで15時間充電、電流 115mAで電池電圧が 0.8 Vになるまで放電するという充放電サイクルをそれぞれ 5回行った。その後、25°Cの環境下で、1150mAの電流で充電し、充電時の最大電圧から10mV低下したときに充電を終了するという-△V 法に従って、各二次電池を1150mAの電流で電池電圧が 1.0 Vになるまで放電を行うという充放電サイクルを30回繰り返した。

【0074】次いで、80°Cの温度下に 5日間放置してから、再び25°Cの環境下で、1150mAの電流で充電し、充電時の最大電圧から10mV低下したときに充電を終了するという-△V 法に従って、各二次電池を1150mAの電流で電池電圧が 1.0 Vになるまで放電を行うという充放電サイクルを繰り返し、80°C、5日間放置前後における放電容量をそれぞれ評価（容量比）した結果を表6に併せて示す。

【0075】上記表6から分かるように実施例に係る密閉型二次電池の場合は、比較例に係る密閉型二次電池に比べて、高温放置後の放電容量の劣化も少なく、すぐれた二次電池として機能する。

【0076】上記では、水素吸蔵合金の応用例として、ニッケル水素二次電池の場合を説明したが、水素ガスと水素吸蔵合金の気相-固相反応によって水素吸蔵特性が

重視される水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換などにも応用できる。たとえば上記試料2jに相当する組成で、かつ表面に導電性金属層を設けた水素吸蔵合金粉末について、水素ガスの吸蔵特性を水素化速度試験(JIS H7202)により、80°C、80%吸蔵速度（80%吸蔵時間における水素化量を吸蔵時間で除した値）を求めた結果、表面に導電性金属層を設けなかった水素吸蔵合金粉末に比べて 2.3倍の吸蔵速度であり、気相-固相反応による水素吸蔵特性がすぐれていた。つまり、この発明に係る水素吸蔵合金は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換などの応用・利用に適するものであった。なお、本発明は上記実施例に限定されるものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を探ることができる。すなわち、水素吸蔵合金組成の選択、湿式処理条件の選択、導電性金属の形成あるいは酸化被膜の形成手段の選択など、第1の実施例ないし第3の実施例で例示した手段に限定されない。

【0077】

【発明の効果】請求項1ないし3の発明によれば、AサイトをAl₂O₃型組成よりも多量に含む水素吸蔵合金組成において、すぐれた水素吸蔵能を保持しながら、一方では吸蔵した水素の放出性を改善向上するとともに、アルカリ電解液による腐食酸化の問題が大幅に改善された水素吸蔵合金を容易に提供できる。また、この水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出サイクル特性にすぐれているので、放電容量の大きい水素吸蔵電極などとして利用できる。

・放出サイクル特性にすぐれた水素吸蔵合金を含有する水素吸蔵電極（負極）を備えているので、放電容量の大きい金属酸化物・水素二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形金属酸化物・水素二次電池の要部構成例を示す一部切り欠き断面図。

【符号の説明】

1……電池缶

2……電極群

3……正極

4……負極

5……セパレーター

6……導電性円板

7……導電性円板の開口

8……リング状ガスケット

9……正極リード

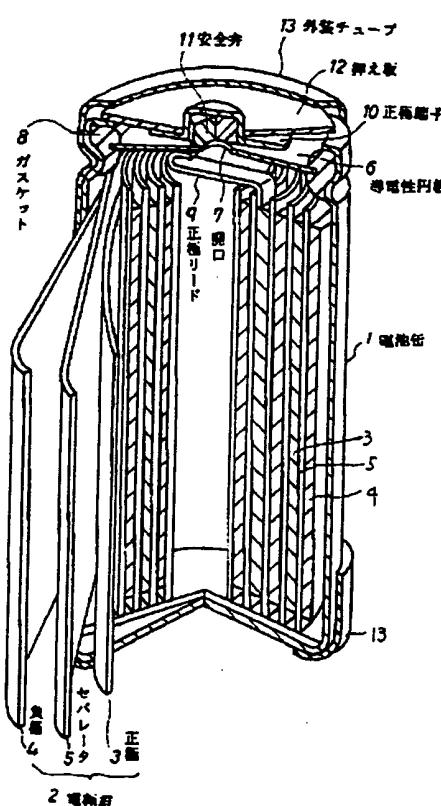
10……正極端子

11……安全弁

12……押さえ板

13……外装チューブ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 秀紀

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝川崎事業所内

(72)発明者 稲葉 降道

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝川崎事業所内

(72)発明者 山本 雅秋

神奈川県川崎市幸区堀川町72 株式会社東
芝川崎事業所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BC01 BC05
BD03

5H028 AA02 CC10 EE01 FF04 HH01

ROBIC BREVETS
PATENTS

30 JUIL 2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)